



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09027336 A**(43) Date of publication of application: **28.01.97**

(51) Int. Cl.

H01M 8/04(21) Application number: **07177075**(22) Date of filing: **13.07.95**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor: **YAJIMA TORU
AOKI TSUTOMU****(54) FUEL CELL STACK DIAGNOSTIC METHOD**

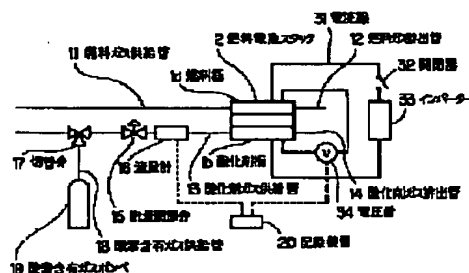
the generation of a cross leak.

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell stack diagnostic method capable of surely detecting the generation of a cross leak of a fuel cell stack without making specific equipment necessary.

SOLUTION: Hydrogen-containing gas containing a constant concentration of hydrogen is supplied to a fuel electrode 1a of a fuel cell and oxygen-containing gas containing a constant concentration of oxygen is supplied to an oxidizing agent electrode 1b. The corresponding relation of the over time change of the supply amount of the oxygen-containing gas to the corresponding of voltage change over time in a fuel cell stack is recorded. When the change of generating voltage of the stack corresponding to the change of the supply amount of the oxygen-containing gas is sharp, that is detected as the generation of hydrogen leak in the stack. From the corresponding relation of the supply amount of the oxygen-containing gas to the voltage change over time in the stack 2, the amount of hydrogen leak in the stack 2 is calculated. When the amount of hydrogen leak is more than the amount of hydrogen leak in the normal state of the stack 2, that is decided as



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-27336

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月28日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 8/04

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-177075

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月13日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 矢嶋 亨

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

(72) 発明者 青木 努

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

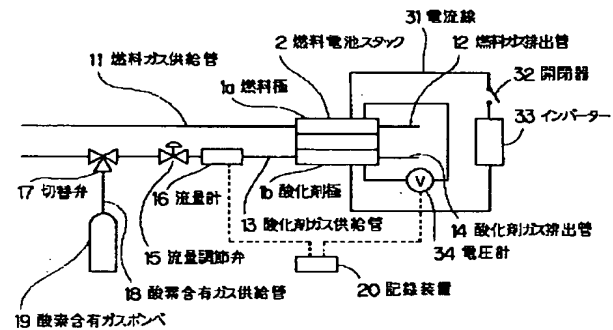
(74) 代理人 弁理士 木内 光春

(54) 【発明の名称】 燃料電池スタックの診断方法

(57) 【要約】

【課題】 特殊な装置を必要とせずに、燃料電池スタックのクロスリークの発生を確実に検知可能な燃料電池スタックの診断方法を提供する。

【解決手段】 燃料電池の燃料極 1 a に一定の濃度の水素を含む水素含有ガスを供給すると共に、酸化剤極 1 b に一定の濃度の酸素を含む酸素含有ガスを供給する。酸素含有ガスの供給量の経時的変化と、これに伴って燃料電池スタック 2 において発生する電圧の経時的変化との対応関係を記録する。酸素含有ガスの供給量の変化に伴うスタック 2 の発生電圧の変化が急激な場合に、スタック 2 において水素の漏洩が発生していることを検知する。酸素含有ガスの供給量とスタック 2 において発生する電圧との経時的変化の対応関係から、スタック 2 における水素漏洩量を算出する。水素漏洩量が、スタック 2 の正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料極と酸化剤極との間に電解質層を挟んで形成された単電池と、前記単電池が互いに電気的に直列に接続されるように複数積層されたスタックと、各単電池における燃料極に燃料ガスを供給する燃料ガスマニホールドと、各単電池における酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガスマニホールドとを備えた燃料電池を診断対象とし、

前記燃料極に一定の濃度の水素を含む水素含有ガスを供給すると共に、前記酸化剤極に一定の濃度の酸素を含む酸素含有ガスを供給し、

前記酸素含有ガスの供給量の経時的変化と、これに伴って前記スタックにおいて発生する電圧の経時的変化との対応関係を記録し、

前記酸素含有ガスの供給量の変化に伴う前記スタックの発生電圧の変化が急激な場合に、前記スタックにおいて水素の漏洩が発生していることを検知し、

前記酸素含有ガスの供給量と前記スタックにおいて発生する電圧との経時的変化の対応関係から、前記スタックにおける水素漏洩量を算出し、

当該水素漏洩量が、前記スタックの正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定することを特徴とする燃料電池スタックの診断方法。

【請求項 2】 燃料極と酸化剤極との間に電解質層を挟んで形成された単電池と、前記単電池が互いに電気的に直列に接続されるように複数積層されたスタックと、各単電池における燃料極に燃料ガスを供給する燃料ガスマニホールドと、各単電池における酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガスマニホールドとを備えた燃料電池を診断対象とし、

前記燃料極に一定の濃度の水素を含む水素含有ガスを供給すると共に、前記酸化剤極に一定の濃度の酸素を含む酸素含有ガスを供給し、

複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される前記酸素含有ガスの量を算出し、

複数の前記単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される前記酸素含有ガスの量の経時的変化と、これに伴って複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに発生する電圧の経時的変化との対応関係を記録し、

前記酸素含有ガスの供給量の変化に伴う複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの発生電圧の変化が急激な場合に、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに水素の漏洩が発生していることを検知し、

複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される前記酸素含有ガスの量の経時的変化と、これに伴う複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの前記スタックにおいて発生する電圧との経時的変化との対応関係から、複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの水素漏洩量を算出し、

当該水素漏洩量が、複数の単電池ごとの又は個々の単電

池ごとの正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定することを特徴とする燃料電池スタックの診断方法。

【請求項 3】 前記燃料電池は負荷電流を流す回路に接続され、

前記スタックから負荷電流に流れる電流を遮断した後、前記燃料極に水素を含む水素含有ガスを供給すると共に、前記酸化剤極に酸素を含む酸素含有ガスを供給することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の燃料電池スタックの診断方法。

【請求項 4】 前記酸素含有ガスの酸素含有量は、漏洩する前記水素含有ガスの水素との反応に必要な量であり、且つ前記酸素含有ガスの 0.1% 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の燃料電池スタックの診断方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池スタックに発生した異常を検知するための燃料電池スタックの診断方法に係り、特に、燃料ガスや酸化剤ガスの漏洩であるクロスリークの発生を特定するための燃料電池スタックの診断方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、燃料を電気化学プロセスで酸化させることにより、酸化反応にともなって放出されるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。火力・水力発電のような発電方式は、熱エネルギーや運動エネルギーの過程を経て発電が行われるものであるが、燃料電池による発電システムはこのような過程を経ない直接発電であるので、燃料の持つ化学エネルギーを有効に利用でき、比較的小さな規模でも、40～50% という高い熱効率が期待できる。また、発電装置内に燃焼サイクルを含まないので、近年、公害要因として大きな社会問題となっている SO_x、NO_x の排出量が極めて少ない。そして、冷却水を大量に必要とするということもなく、騒音や振動が小さいため、環境特性に極めて優れているという特徴を有している。

【0003】 さらに、燃料電池は負荷変動に対して応答性が良く、原理的に高い変換効率が期待できるとともに、発電に伴って発生する熱が給湯や暖冷房として利用しやすいため、コージェネレーション（電熱併給）システムとして、総合エネルギー効率を高めることが可能である。

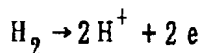
【0004】 このような燃料電池は、一般的に、電解質を保持する電解質層が、多孔質材料を使用した一対の電極（燃料極と酸化剤極）によって挟まれた構成となっている。そして、燃料極の背面に反応ガスとして燃料ガスを接触させると共に、酸化剤極の背面に反応ガスとして酸化剤ガスを接触させることにより、電気化学反応を生じさせ、電極間から電気エネルギーを取り出すものであ

る。電解質としては、酸性溶液、溶融炭酸塩、アルカリ溶液などがあるが、現在は、リン酸を用いたリン酸型燃料電池が最も実用化に近いと考えられている。

【0005】このようなリン酸型燃料電池の一例を、図4に従って以下に説明する。すなわち、燃料電池の発電部は燃料電池スタック2によって構成されている。燃料電池スタック2は、単電池1がガス分離板3を介して複数個積層された積層体である。

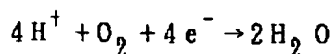
【0006】単電池1は、リン酸を含浸した電解質層1cが、多孔質材料を使用した燃料極（アノード電極）1aと酸化剤極（カソード電極）1bとに挟まれることによって構成されている。燃料極1aと酸化剤極1bには、それぞれ電解質層1cと対向する面に、白金などによる触媒が塗布されている。そして、燃料極1aの背面には、水素などの燃料ガスが流通する燃料流通溝が形成されている。また、酸化剤極1bの背面には、酸素などの酸化剤ガスが流通する酸化剤流通溝が形成されている。

【0007】このような単電池1とガス分離板3とは交互に複数個積層され、さらに一定積層数ごとに冷却板4が挿入されることにより燃料電池スタック2が構成され

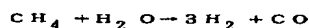


この水素の解離反応により発生した水素イオン（ H^+ ）は、電解質層1cに蓄えられたリン酸中を移動し、酸化剤極1bに達する。

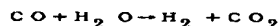
【0011】一方、電子（ e^- ）は、燃料極1aから外部回路を流れ、電力負荷を通過して仕事をし、酸化剤極1bに達する。そして、燃料極1aから移動してきた水素



従って、単電池では、水素が酸化されて水になると共に、このときの化学エネルギーが外部の電力負荷に与える電気エネルギーとなる。このようにして、単電池の電池としての全反応が完結する。なお、上記の単電池1における反応は発熱反応であるが、この熱は、スタック2内部に挿入されている冷却板4の内部に水などの冷媒を流すことにより除去され、燃料電池スタック2の温度が一定に保たれる。



【数4】



この反応では、水素と共に二酸化炭素（ CO_2 ）も同時に発生する。従って、燃料電池に供給されるガスは水素と二酸化炭素との混合ガスとなる。また、未反応のメタンや一酸化炭素（ CO ）も僅かながら含まれているが、これらの量は無視できるほどである。以下、この混合ガスのことを「燃料ガス」と称する。二酸化炭素は電気化学的に不活性であるので、燃料電池に供給されても上記の反応を阻害することはない。また、酸化剤ガスとして

ている。ガス分離板3は、燃料極1a及び酸化剤極1bのそれぞれに供給されるガスを区分すると共に、単電池1間の電氣的接続を確保する部材である。なお、一般に、燃料極1a、酸化剤極1b、ガス分離板3及び冷却板4はいずれも、炭素を材料として作られている。炭素を用いる理由は、耐リン酸性（耐蝕性）、耐熱性、電気伝導性及び熱伝導性に優れ、かつ低コストで製作できるためである。

【0008】さらに、燃料電池スタック2の上下の端部には、燃料電池スタック2で生じた電流を取り出す集電板6が配置されている。一方、燃料電池スタック2の側面には、燃料電池スタック2に燃料ガスと酸化剤ガスを供給・排出するガスマニホールド5が配置されている。

【0009】以上のような構成を有するリン酸型の燃料電池の作用は、以下の通りである。すなわち、燃料電池スタック2を構成する各単電池1においては、燃料極1aに供給された水素が、燃料極1aに塗布された触媒の作用により、次の式1のような反応を起こす。

【0010】

【数1】

…式1

イオン（ H^+ ）と、酸化剤極1bに供給された酸素（ O_2 ）と、外部回路で仕事をしてきた電子（ e^- ）とにより、酸化剤極1bに塗布された触媒の作用によって、次の式2のような反応が起こる。

【0012】

【数2】

…式2

【0013】また、実際のリン酸型燃料電池では通常、燃料ガスとしては、主としてメタン（ CH_4 ）からなる天然ガスに水蒸気（ H_2O ）を加えて加熱し、次の式3、式4のような、いわゆる改質反応によって発生させた水素を用いる。

【0014】

【数3】

…式3

…式4

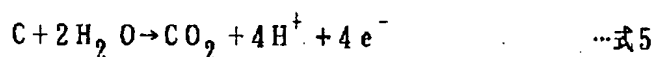
は、一般に空気が用いられる。空気は主に窒素と酸素からなるが、窒素も不活性ガスであるので、燃料電池に供給されても問題はない。

【0015】

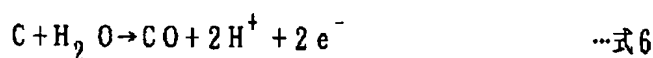
【発明が解決しようとする課題】ところで、燃料電池が発電を行うためには、燃料極1a及び酸化剤極1bにそれぞれの反応ガスが十分に供給されている必要がある。しかし、電解質層1cに欠損等が発生し、燃料ガスが酸

化剤極へ漏洩したり、逆に酸化剤ガスが燃料極へ漏洩した場合（以下、この現象を「クロスリーク」と称する）には、次のような問題が起こる。すなわち、クロスリークが発生すると、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素が直接に反応し、消費されるため、発電のための燃料ガスや酸化剤ガスが不足することになる。このように燃料ガスが不足した場合には、反応は燃料ガスの供給される付近（燃料ガス入口付近）に集中し、この部分の発熱量が正常な状態に比べて増加することになる。また、水素と酸素の直接反応が生じている部分では反応熱が生じ、電極の温度が上昇する。

【0016】このような温度上昇により燃料極1a及び空気極1bが高温になると、電池に蓄えられているリン酸電解質の蒸発や触媒等の劣化が急速に進行して、電池



【数6】



このような炭素の腐食反応が進行すると、燃料電池の主な構成材料に欠損が生じて燃料電池の運転が不可能になる。そして、この腐食の進行により更にクロスリークが激しくなることもある。

【0019】クロスリークが発生すると、反応ガスの不足により上記のような不都合が生じ、結果的に燃料電池スタックにおいて発生する電圧が低下して、電気エネルギー量（発電量）が低下することとなる。

【0020】このようなクロスリークの発生に対処するため、従来の燃料電池においては、電圧測定に基づく検知方法により異常を検知している。すなわち、燃料電池スタックの電圧を測定し、測定電圧がある一定値以下になったときに、燃料電池に異常が発生したと判断して、その後の対応処置を行うこととしている。

【0021】しかしながら、燃料電池スタックの電圧が低下する原因は、クロスリーク以外にガス供給溝の異物による閉塞、リン酸の過剰含浸によるガス拡散不良等も考えられる。従って、上記のような電圧測定のみによる異常検知方法では、クロスリークにより電圧が低下したのか、あるいは他の原因によって電圧が低下したのかを特定することができず、異常に対する迅速な対応ができない。

【0022】これに対処するため、酸化剤極から排出されるガス中の二酸化炭素濃度を測定することによって、クロスリークを検知する方法が考えられる。この方法は、燃料ガスには二酸化炭素が含まれるため、燃料ガスの漏洩があれば二酸化炭素の濃度が高まることを利用するものである。しかし、酸化剤ガスとして供給される空気にも二酸化炭素が含まれているため、燃料ガスの漏洩が微量の場合には、燃料ガスの漏洩による二酸化炭素のみを検出することは困難である。

の寿命を短縮する原因となる。電解質層は、多孔質体の細孔をリン酸が満たすことによりガスを遮断する機能を果たしているが、リン酸の蒸発が進行すると、電解質層の細孔を埋めていた液体の量が減少し、反応ガスの漏洩が更に激しくなる。

【0017】さらに、燃料ガスの不足が著しい場合、燃料ガス出口付近では、酸化剤極1bに水素イオンが供給されないため、水の生成反応が起こらない。そして、水の生成反応の代わりに、次の式5、式6のような電極、ガス分離板及び冷却板の材料である炭素が腐食される反応が起こる。

【0018】

【数5】

【0023】また、酸化剤極から排出されるガス中の水素濃度を測定することによって、クロスリークを検出する方法が考えられる。この方法は、酸化剤極に漏洩した燃料ガス中の水素が全て酸素と反応するとは限らず、酸化剤極から排出されるガスには水素が含まれていることを利用するものである。しかし、この場合にも、燃料ガスの漏洩が微量のときには検出が困難となる。

【0024】さらに、以上のような排出ガス中の二酸化炭素や水素の濃度を測定するためには、ガスクロマトグラフ等の特殊な装置を必要とするために、コスト高となる。そして、たとえ排出ガスにより異常発生が検知できたとしても、酸化剤極の出口マニホールドから排出されるガスは、燃料電池スタックの全ての単電池から排出されたガスが混合されたものであるから、どの単電池でクロスリークが生じているかを特定することはできない。

【0025】本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その主たる目的は、燃料電池スタックにおいてクロスリークが生じたときに、特殊な装置を必要とせずに、その発生を確実に検知することが可能な燃料電池スタックの診断方法を提供することである。

【0026】第2の目的は、燃料電池スタックのある単電池においてクロスリークが生じたときに、その発生した単電池の特定が容易な燃料電池スタックの診断方法を提供することである。

【0027】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1記載の発明である燃料電池スタックの診断方法は、燃料極と酸化剤極との間に電解質層を挟んで形成された単電池と、前記単電池が互いに電氣的に直列に接続されるように複数積層されたスタックと、各単電

池における燃料極に燃料ガスを供給する燃料ガスマニホールドと、各単電池における酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガスマニホールドとを備えた燃料電池を診断対象とし、前記燃料極に一定の濃度の水素を含む水素含有ガスを供給すると共に、前記酸化剤極に一定の濃度の酸素を含む酸素含有ガスを供給し、前記酸素含有ガスの供給量の経時的変化と、これに伴って前記スタックにおいて発生する電圧の経時的変化との対応関係を記録し、前記酸素含有ガスの供給量の変化に伴う前記スタックの発生電圧の変化が急激な場合に、前記スタックにおいて水素の漏洩が発生していることを検知し、前記酸素含有ガスの供給量と前記スタックにおいて発生する電圧との経時的変化の対応関係から、前記スタックにおける水素漏洩量を算出し、当該水素漏洩量が、前記スタックの正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定することを特徴とする。

【0028】以上のような請求項1記載の発明では、まず、燃料電池の燃料ガスマニホールドから燃料極に一定の濃度の水素を含む水素含有ガスを供給する。同時に、燃料電池の酸化剤ガスマニホールドから酸化剤極に一定の濃度の酸素を含む酸素含有ガスを供給する。すると、スタックにおいて電圧が発生するが、酸素含有ガスの供給量を経時的に変化させたとき、発生電圧も経時的に変化する。そして、このような酸素含有ガスの供給量の経時的変化と発生電圧の経時的変化との対応関係が記録される。例えば、酸素含有ガスの供給量が次第に少なくなるように変化させたとき、燃料電池スタックにおいて発生する電圧は徐々に低下し、その低下の割合は徐々に大きくなっていく。

【0029】このように酸素含有ガスの供給量を徐々に減少させていくと、スタックにおいて水素の漏洩が発生している場合には、ある供給量において電圧が急激に低下する。この電圧の変化の仕方は、酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度と、スタックの異常によって漏洩する水素の量によって決まる。供給される酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度と水素含有ガスの濃度は一定であるため、上記のように記録された酸素含有ガスの供給量の経時的変化と電圧の経時的変化との対応関係から、スタックの異常によって漏洩する水素の量を算出する。

【0030】ただし、水素含有ガス中の水素は、電解質であるリン酸に気体の状態で溶解し、この溶解した水素が酸化剤極に拡散していくため、正常時のスタックにおいても極微量の水素の漏洩が生じ、上記のような電圧の変化が観察され得る。かかる場合における水素の漏洩量は、通常の燃料電池の運転には全く支障のない程度である。このため、上記のように電圧の変化から求めた水素の漏洩量が、正常時における水素の漏洩量を超えた場合に、クロスリークであると特定され、燃料電池の運転の継続が可能か否かを決定する。

【0031】請求項2記載の発明である燃料電池スタッ

クの診断方法は、燃料極と酸化剤極との間に電解質層を挟んで形成された単電池と、前記単電池が互いに電気的に直列に接続されるように複数積層されたスタックと、各単電池における燃料極に燃料ガスを供給する燃料ガスマニホールドと、各単電池における酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガスマニホールドとを備えた燃料電池を診断対象とし、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される前記酸素含有ガスの量を算出し、前記スタックの電圧を、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに測定し、複数の前記単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される前記酸素含有ガスの量の経時的変化と、これに伴って複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに発生する電圧の経時的変化との対応関係を記録し、前記酸素含有ガスの供給量の変化に伴う複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの発生電圧の変化が急激な場合に、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに水素の漏洩が発生していることを検知し、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される前記酸素含有ガスの量の経時的変化と、これに伴う複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの前記スタックにおいて発生する電圧との経時的変化との対応関係から、複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの水素漏洩量を算出し、当該水素漏洩量が、複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定することを特徴とする。

【0032】以上のような請求項2記載の発明では、まず、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに酸化剤極に供給される酸素含有ガスの量を算出する。簡単には、燃料電池スタックにおいて、全ての単電池の酸化剤極に均等に酸素含有ガスが供給されるならば、燃料電池スタックに供給された酸素含有ガスの量を単電池の数で割ればよい。もしくは、実測又は他の計算方法により酸素含有ガスの配分の割合を予め算出することも可能である。

【0033】そして、燃料電池の燃料ガスマニホールドから燃料極に一定の濃度の水素を含む水素含有ガスを供給する。同時に、燃料電池の酸化剤ガスマニホールドから酸化剤極に一定の濃度の酸素を含む酸素含有ガスを供給する。すると、スタックにおいて電圧が発生するが、酸素含有ガスの供給量を経時的に変化させたとき、発生電圧も経時的に変化する。そして、複数の前記単電池ごとに又は個々の単電池ごとに供給される酸素含有ガスの供給量の経時的変化と複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに発生する電圧の経時的変化との対応関係が記録される。

【0034】酸素含有ガスの供給量を徐々に減少させていくと、水素の漏洩が発生している単電池を含む複数の単電池又は単独の単電池においては、ある供給量において電圧が急激に低下する。この電圧の変化の仕方は、酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度と、当該単電池の異常

によって漏洩する水素の量によって決まる。供給される酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度と水素含有ガスの濃度は一定であるため、上記のように記録された酸素含有ガスの供給量の経時的変化と電圧の経時的変化との対応関係から、当該単電池の異常によって漏洩する水素の量を算出する。

【0035】ただし、水素含有ガス中の水素は、電解質であるリン酸に気体の状態で溶解し、この溶解した水素が酸化剤極に拡散していくため、正常時の単電池においても極微量の水素の漏洩が生じ、上記のような電圧の変化が観察され得る。かかる場合における水素の漏洩量は、通常の燃料電池の運転には全く支障のない程度である。このため、上記のように電圧の変化から求めた水素の漏洩量が、正常時における水素の漏洩量を超えた場合に、当該複数の単電池のいずれかにおいて又は当該単電池においてクロスリークが発生していると特定され、燃料電池の運転の継続が可能か否かを決定する。

【0036】請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2記載の燃料電池スタックの診断方法において、前記燃料電池は負荷電流を流す回路に接続され、前記スタックから負荷電流に流れる電流を遮断した後に、前記燃料電池に水素を含む水素含有ガスを供給すると共に、前記酸化剤極に酸素を含む酸素含有ガスを供給することの特徴とする。

【0037】以上のような請求項3記載の発明では、スタックに設けられた負荷電流を流す回路を開放することにより発電停止状態となり、スタックの温度が低温に安定する。スタックの温度が安定していると発生電圧が安定するので、電圧の変化を正確に測定することが可能となる。

【0038】請求項4記載の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池スタックの診断方法において、前記酸素含有ガスの酸素含有量は、漏洩する前記水素含有ガスの水素との反応に必要な量であり、且つ前記酸素含有ガスの0.1%以下であることを特徴とする。

【0039】以上のような請求項4記載の発明では、酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度を0.1%以下とすることにより、負荷電流を流す回路を解放することに伴う酸化剤極の電位の上昇を抑制することができ、白金触媒が溶解・再析出し、粒子が肥大化（シンタリング）することによる特性低下を防ぐことが可能となる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の燃料電池スタックの診断方法の実施の形態を、図面を参照して以下に説明する。なお、図4に示した従来例と同一または対応する要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる部分についてのみ述べる。また、図1では、燃料ガス（および水素含有ガス）と酸化剤ガス（および酸素含有ガス）が燃料電池スタック2内で同一方向に流れるように描かれているが、実際には、燃料ガスと酸化剤ガ

スは、第4図に示すように互いに直交する方向に流れる。そして、図1においては、ガスマニホールド5、および集電板6を省略している。さらに、図3に示す燃料電池スタック2は、簡略化して1個の単電池1のみを示しているが、実際には、図4に示すように、単電池1、ガス分離板3及び冷却板4を複数個積層することにより形成されている。

【0041】（1）第1の実施の形態

請求項1記載の発明である燃料電池発電装置の診断方法に対応する一つの実施の形態を、第1の実施の形態として以下に説明する。

【0042】（a）第1の実施の形態の診断対象となる燃料電池発電装置

まず、本実施の形態に用いる燃料電池発電装置の一例を、図1に従って説明する。すなわち、燃料電池スタック2における燃料極1aには、燃料ガス供給管11及び排出管12が接続されている。燃料ガス供給管11には、燃料ガスの供給源として、天然ガスと水蒸気から改質反応によって水素を発生させる改質器（図示せず）が接続されている。酸化剤極1bには、酸化剤ガス供給管13及び排出管14が接続されている。酸化剤ガス供給管13には、酸化剤ガスの供給源として、空気を送るブロワ等が接続されている。

【0043】また、酸化剤ガス供給管13には、その内部を流れるガスの流量を調節する流量調節弁15と、ガスの流量を計測する流量計16が設けられている。そして、流量計16には記録装置20が接続されている。流量計16によって計測された流量値は、電気的な信号に変換されて記録装置20に送られ、この記録装置によって流量の時間的な変化が記録される構成となっている。さらに、酸化剤ガス供給管13には、切替弁17を設けた酸素含有ガス供給管18が接続されている。この酸素含有ガス供給管18には、酸素含有ガスの供給源として、0.1%の酸素を窒素に混合したガスを入れたガスボンベ19が接続されている。

【0044】一方、燃料電池スタック2から取り出された直流電流は、電流線31を介し、開閉器32を経てインバーター33により交流電流に変換され、図示しない外部の電力負荷に供給される構成となっている。また、燃料電池スタック2で発生する電圧を計測する電圧計34が、燃料電池スタック2の両極間に接続されている。電圧計34で計測された電圧の値は、記録装置20に送られ、この記録装置で時間的な変化が記録される構成となっている。

【0045】（b）第1の実施の形態の作用

次に、上述の燃料電池発電装置を用いた本実施の形態を、その実施の手順に従って説明する。

【0046】①発電停止から酸素含有ガス及び水素含有ガスの供給まで

上述の燃料電池発電装置が発電状態にある場合には、図

1に示すように、切替弁17は酸化剤ガス供給管13に酸化剤ガス（一般には空気）を供給する方向に開いている。また、開閉器32は閉路状態にあるため、燃料電池スタック2、電流線31、インバーター33及び外部の負荷（図示せず）のいずれにも電流が流れている。

【0047】以上のような燃料電池発電装置に対して、本実施の形態による診断方法を実施するためには、まず、燃料電池発電装置を発電状態から発電停止状態にする必要があるが、これは一般的には以下に行われる。すなわち、燃料極1aおよび酸化剤極1bに窒素等の不活性ガスを供給して、燃料ガスおよび酸化剤ガスを強制的に排出すると共に、開閉器32を開いて、燃料電池スタック2に流れている電流を遮断する。

【0048】このように負荷電流を流す回路を開くと、酸化剤極の電位が上昇するために、白金触媒が溶解・再析出し、粒子が肥大化（シンタリング）する。すると、白金触媒の表面積の減少に伴って活性化分極が増加し、触媒層の細孔へリン酸が流入するため、ガスの拡散性が低下し、拡散分極の増加等を原因とする特性の低下が進行する可能性がある。しかし、本実施の形態においては、酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度を0.1%以下とすることにより、酸化剤極の電位の上昇が抑制される。

【0049】以上のように発電を停止した後、切替弁17を切り替えて、酸化剤ガス供給管13に酸素含有ガスを流入させ、酸化剤極1bに酸素含有ガスを供給する。また、燃料極1aには燃料ガス供給管11から水素含有ガスを供給する。

【0050】②発生電圧の検出

以上のように酸化剤極1bに酸素含有ガスを供給し、燃

$$\begin{aligned} E &= E_0 + (2.3RT/2F) \log(C_H \cdot C_O^{1/2}) \\ &= E_0 + (2.3RT/2F) \log(C_H) \\ &\quad + (2.3RT/4F) \log(C_O) \end{aligned} \quad \cdots \text{式7}$$

ここで、 E_0 は標準起電力と呼ばれ、25℃のとき1.23Vであるが、温度によって変わる。また、 R は気体定数で8.31(J/mol・K)、 F はファラデー定数で96485(C/mol)である。

【0055】ただし、実際に測定を行うと、 E_0 は理論値よりも低い、ここでは電圧の変化のみ測定されれば良いので、 E_0 の理論値との違いは重要ではない。また、クロスリークが生じているとき、酸素濃度の対数($\log(C_O)$)に対する電圧 E の傾きは2.3RT

$$\begin{aligned} E &= E_0 + (2.3RT/2F) \log(C_H) \\ &\quad + (b + 2.3RT/4F) \log(C_O) \end{aligned} \quad \cdots \text{式8}$$

ここで、燃料電池発電装置において電解質層1c等に欠損等があり、運転時にクロスリークが発生する状態にあるとする。この場合には、上記のように酸化剤極1bに酸素含有ガスを供給し、燃料極1aに水素含有ガスを供給すると、酸化剤極1bに水素含有ガスが漏洩する。す

料極1aに水素含有ガスを供給すると、燃料電池スタック2において電圧が発生する。そして、燃料電池スタック2でクロスリークが発生している場合、燃料電池スタック2に供給する酸素含有ガスの供給量を変化させると、燃料電池スタック2で発生する電圧は以下のように変化する。

【0051】例えば、単電池1個当たり0.6～0.8V程度の電圧が発生するような酸素含有ガスの供給量であった場合、その供給量を減少させていくと、電圧は徐々に低下していく。そして、もし燃料電池スタック2でクロスリークが発生している場合、流量がある値以下になると電圧は急激に低下して、単電池1個当たり0.1～0.2V程度になる。

【0052】このような酸素含有ガスの供給量は流量計16によって測定され、発生電圧は電圧計34によって測定される。それらの測定値は記録装置20に送られ、一定時間ごとに記録される。このように記録された酸素含有ガスの供給量と発生電圧との関係の時間的な変化を示すグラフを、図2に示す。このグラフから明らかに、酸素含有ガスの供給量がある値以下になると電圧は急激に低下するという現象が起こる。

【0053】③酸素含有ガスの供給量と電圧と変化の関係

上記の電圧低下現象は、次のようにして説明できる。まず、単電池で発生する電圧 E は、単電池に流れる電流が0で、単電池の温度を T 、水素含有ガス中の水素濃度を C_H 、酸素含有ガス中の酸素濃度を C_O とすると、理論的にはネルンストの式により次式7のように表される。

【0054】

【数7】

／4Fよりも大きく、その差は一般にターフェル勾配として測定される値（単電池に流れる電流 I と単電池で発生する電圧 E との関係において、電流の対数 $\log I$ に対する電圧 E の傾き）にはほぼ等しい。従って、実験的には、ターフェル勾配を b とすると、電圧 E と水素含有ガス中の水素濃度 C_H 及び酸素含有ガス中の酸素濃度 C_O との関係は、次式8のように表される。

【0056】

【数8】

ると、酸化剤極1bに供給された酸素含有ガスの酸素が水素との反応によって消費され、酸素濃度が低下する。

【0057】漏洩してきた水素の全量が、酸化剤極の酸素と反応するとすると、単電池の酸化剤ガス出口における酸素濃度 C_{Oout} は、酸素含有ガス中の酸素濃度を C

$c_{o\text{in}}$ 、酸素含有ガスの供給量を S 、水素の漏洩量を L とすると、次の式9のように表わされる。

$$c_{o\text{out}} = (c_{o\text{in}} \times S - L/2) / S \quad \cdots \text{式9}$$

従って、(式8)と(式9)とを合わせると、酸素含有ガスの供給量と電圧との関係が次の式10のように求まる。

$$E = E_0 + (2.3RT/2F) \log(C_H) + (b + 2.3RT/4F) \log((c_{o\text{in}} \times S - L/2) / S) \quad \cdots \text{式10}$$

上記(式10)において、 $c_{o\text{in}} \times S \leq L/2$ のときは値が発散してしまうが、このときは実際には酸化剤極の酸素が全て水素との反応によって消費され、酸化剤極も水素雰囲気になっており、単電池は水素の濃淡電池の状態になっているため、0.1～0.2V程度の電圧が生じると考えられる。

【0060】なお、クロスリークが生じていない場合にも、上記のような電圧の変化が観察される。これは、水素含有ガス中の水素は、電解質であるリン酸に気体の状態で溶解し、この溶解した水素が酸化剤極に拡散していくため、極微量のクロスリークが生じているのと同様の現象が生じるためである。この量は、通常の燃料電池の運転には全く支障のない程度である。このため、上記の方法により求めたクロスリークによる水素の漏洩量が、

$$\frac{E_1 - E_2}{(b + 2.3RT/4F) \log \frac{(c_{o\text{in}} \times S_1 - L/2) / S_1}{(c_{o\text{in}} \times S_2 - L/2) / S_2}} \quad \cdots \text{式11}$$

となるから、(式11)を解いて漏洩量 L を求めることができる。さらに正確に求めるためには、第2図の測定結果に、 L および E_0 を変数として、(式10)を最小二乗法等によりフィッティングすると、 L を求めることができる。そして、以上のように求められた水素の漏洩量 L が、予め定められた上限値(正常時の水素漏洩量)を超えているときに、クロスリークが発生していると判断されることになる。

【0064】(c)第1の実施の形態の効果

以上のような本実施の形態の効果は、以下の通りである。すなわち、ガスクロマトグラフ等の特殊な装置を必要とせずに、クロスリークによる水素の漏洩量が検出できるので、クロスリークの発生を確実に検知することができる。

【0065】このように、燃料電池発電装置におけるクロスリークの発生が検知された場合、その後の運転において、燃料ガス及び酸化剤ガスの供給量を増加させ、反応ガスの欠乏が生じないようにするか、あるいは燃料電池スタックを交換する等の方法により、発電装置としての信頼性を向上させることができる。

【0066】また、診断は、負荷電流を流す回路を開き、発電状態を停止させて燃料電池スタック2の温度を

【0058】

【数9】

【0059】

【数10】

予め定められた上限値(正常時の水素の漏洩量)を超えているときにのみ、異常と判断されることになる。

【0061】④水素の漏洩量の算出

図2に示すような酸素含有ガス供給量と電圧との関係から、水素の漏洩量 L を求めるには、以下のようにする。

【0062】最も簡単には、第2図において、電圧が急激に低下するときの酸素含有ガス供給量 S_E を測定すれば、(式10)から分かるように、 $c_{o\text{in}} \times S_E = L/2$ であるから、酸素含有ガス中の酸素濃度と S_E の値から、漏洩量 L の値が求められる。

【0063】また、酸素含有ガス供給量 S_1 のときの電圧 E_1 と、供給量 S_2 のときの電圧 E_2 を測定すると、(式10)より、

【数11】

低下させた後に行うので、燃料電池スタック2の温度が一定になり、標準起電力が安定し、検出値が正確となる。

【0067】さらに、酸素含有ガスに含まれる酸素の濃度が0.1%となっているので、負荷電流を流す回路を解放することに伴う酸化剤極の電位の上昇を抑制される。したがって、白金触媒が溶解・再析出し、粒子が肥大化(シンタリング)することによる特性低下を防ぐことが可能となり、診断が燃料電池発電装置に与える影響を少なくすることができる。

【0068】(2)第2の実施の形態

請求項2記載の発明である燃料電池発電装置の診断方法に対応する一つの実施の形態を、第2の実施の形態として以下に説明する。

【0069】(a)第2の実施の形態の診断対象となる燃料電池発電装置

まず、本実施の形態に用いる燃料電池発電装置の一例を、図3に従って説明する。なお、第1の実施の形態に用いる燃料電池発電装置と同一の部材には同一の符号を付して説明は省略する。すなわち、燃料電池スタック2は、単電池1とガス分離板3を一定の個数積層するごとく冷却板4が挿入されている。この冷却板4と冷却板4

との間の複数個の単電池1及びガス分離板3の組を、「サブスタック」と呼ぶ。そして、このような各サブスタックごとに又は個々の単電池ごとに発生する電圧を測定する電圧計34が設けられている。

【0070】(b)第2の実施の形態の作用

次に、上述の燃料電池発電装置を用いた本実施の形態を、その実施の手順に従って説明する。なお、第1の実施の形態と同様の手順は説明を簡略化する。

【0071】まず、各サブスタック又は個々の単電池1に供給される酸素含有ガスの量を、実測あるいは計算により算出する。簡単には、通常、各単電池1にはガスはほぼ均等に供給されるので、燃料電池スタック2全体に供給される酸素含有ガスの量を、サブスタックの数又は単電池1の数で割ればよい。

【0072】そして、第1の実施の形態と同様に、燃料電池発電装置を発電停止状態にし、酸化剤極1bに酸素含有ガスを供給し、燃料極1aに水素含有ガスを供給する。酸素含有ガスの供給量は流量計16によって測定され、上記のように各サブスタックごとの又は個々の単電池1ごとの酸素含有ガスの供給量が算出される。各サブスタックごとの発生電圧又は個々の単電池1ごとの発生電圧は、電圧計34によって測定される。各サブスタックごとの又は個々の単電池1ごとの酸素含有ガス供給量及び発生電圧は記録装置20に送られ、一定時間ごとに記録される。このように記録された酸素含有ガスの供給量と発生電圧との関係の時間的な変化を示すグラフが、図2と同様に示される。

【0073】かかる酸素含有ガス供給量と発生電圧との関係に基づいて、上記の第1の実施の形態と同様に、各サブスタックごとの又は個々の単電池1ごとの水素の漏洩量を求める。そして、このようにした求めた漏洩量が、予め定められた上限値(対応するサブスタック又は単電池1の正常時の水素の漏洩量)を超えているサブスタック又は単電池1がある場合に、当該サブスタックのいずれかの単電池1又は当該単電池1においてクロスリークが発生していると判断されることとなる。

【0074】(c)第2の実施の形態の効果

以上のような本実施の形態の効果は、以下の通りである。すなわち、第1の実施の形態と同様に、ガスクロマトグラフ等の特殊な装置を必要とせずに、クロスリークによる水素の漏洩量が検出できるので、クロスリークの発生を確実に検知することができる。

【0075】さらに、クロスリークの発生を、個々のサブスタックごとに又は個々の単電池1ごとに検知することができるので、どの単電池において異常が生じているかを特定しやすくなる。従って、クロスリーク量の大きい単電池1又はサブスタックのみを取り除き、交換あるいは電氣的にバイパスする等により、正常な単電池1のみによって燃料電池発電装置の運転を引き続き行うことができる。

【0076】なお、燃料電池スタック2が発電を行っているときには、個々の単電池1によって、あるいは1つの単電池内の平面方向の位置の相違によって、温度に差が生じている。しかし、本実施の形態を実施する場合は、第1の実施の形態と同様に、診断を行う前に負荷電流を流す回路を開き、発電を停止しているため、燃料電池スタック2の温度はほぼ一様に低下している。従って、燃料電池スタック2の温度が一定になり、標準起電力が安定し、検出値が正確となる。

【0077】(3)他の実施の形態

本発明は、以上のような実施の形態に限定されるものではなく、使用される各部材の数量、種類、実施の手順等は適宜変更可能である。

【0078】例えば、上記の実施の形態においては、酸素含有ガスにおける酸素の含有量は0.1%であったが、0.1%以下であれば他の値でもよい。また、酸素含有ガスの供給源としては、ガスボンベの他に、空気に窒素ガスを一定の割合で混合する方法も可能である。

【0079】また、燃料極1aに供給される水素含有ガスは、発電に用いる燃料ガスをを用いても、あるいはガスボンベ等から供給される純水素ガス、または窒素等不活性ガスと水素との混合ガスをを用いてもよい。この水素含有ガス中の水素の濃度は高い方が、クロスリークが生じていた場合にはその影響が大きいためクロスリークの検出には有利だが、水素が最低1%以上含まれていれば検出は可能であり、燃料電池スタックに悪影響を及ぼすこともない。ただし、時間によって濃度が変化しないようにする必要がある。

【0080】上記の実施の形態においては、診断の実施の前に、不活性ガスの供給によって、燃料極1a及び酸化剤極1bから燃料ガス及び酸化剤ガスを強制的に排出させていた。しかし、上記のように燃料ガスはそのまま水素含有ガスとして使うことができるので、燃料極1aには不活性ガスを供給しなくてもよい。

【0081】また、上記実施の形態では、発電状態を停止させて燃料電池スタック2の温度を低下させた後に診断を行っていた。これは、燃料電池スタック2の温度を一定にすることにより、標準起電力を安定させ、検出値の正確を期すためである。したがって、冷却板4の構造や冷媒の性能を高める等の工夫により温度が時間によって変動しないようにすれば、運転しているときの温度のまま診断を行ってもよい。なお、クロスリークの検出は温度が高い方が容易であるため、運転温度による診断の方がクロスリークの検出が容易となる。但し、あまり高温になると単電池の触媒層の劣化やリン酸の蒸発等が加速されるので、運転温度以上に温度を高くするのは好ましくない。

【0082】さらに、上記実施の形態の対象となった燃料電池発電装置は、既に一定期間使用を継続して行ったものであったが、本発明は、これ以外の燃料電池発電装

置に対しても適用可能である。例えば、燃料電池発電装置の製作が完了した後、発電運転を開始する前に、上記実施の形態を適用することもできる。

【0083】

【発明の効果】 以上のような本発明によれば、酸素含有ガスの供給量とスタックにおいて発生する電圧との経時変化の対応関係から、スタックにおける水素漏洩量を算出し、当該水素漏洩量が、前記スタックの正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定することによって、特殊な装置を必要とせずに、クロスリークの発生を確実に検知することが可能な燃料電池スタックの診断方法を提供することができる。

【0084】 また、本発明によれば、複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの酸素含有ガスの供給量と、複数の単電池ごとに又は個々の単電池ごとに発生する電圧との経時変化の対応関係から、複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの水素漏洩量を算出し、当該水素漏洩量が、複数の単電池ごとの又は個々の単電池ごとの正常時における水素漏洩量以上である場合に、クロスリークの発生を特定することによって、クロスリークの発生した単電池を確実に判別することが可能な燃料電池スタックの診断方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態による燃料電池スタックの診断方法を実施するための燃料電池発電装置の構成の一例を示すブロック図である。

【図2】 図1の燃料電池発電装置における燃料電池スタックに供給される酸素含有ガスの供給量と、燃料電池スタックで発生する電圧との関係の一例を示す特性図である。

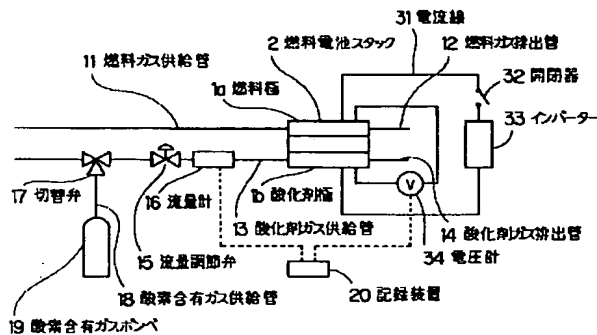
【図3】 本発明の第2の実施の形態による燃料電池スタックの診断方法を実施するための燃料電池発電装置の構成の一例を示すブロック図である。

【図4】 一般的なリン酸型燃料電池の構成例を示す分解斜視図である。

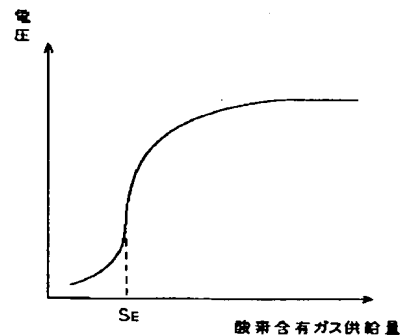
【符号の説明】

- 1…単電池
- 2…燃料電池スタック
- 3…ガス分離板
- 4…冷却板
- 5…ガスマニホールド
- 6…集電板
- 11…燃料ガス供給管
- 12…燃料ガス排出管
- 13…酸化剤ガス供給管
- 14…酸化剤ガス排出管
- 15…流量調節弁
- 16…流量計
- 17…切替弁
- 18…酸素含有ガス供給管
- 19…酸素含有ガスポンペ
- 20…記録装置
- 31…電流線
- 32…開閉器
- 33…インバーター
- 34…電圧計
- 41…ホルダー
- 42…ガスシール
- 43…ヒーター

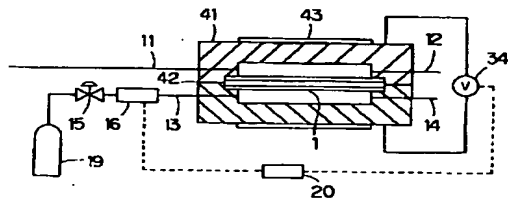
【図1】



【図2】



【図 3】



【図 4】

